

SOLAR BATTERY

Publication number: JP61244076 (A)

Publication date: 1986-10-30

Inventor(s): NEZUKA NOBUTAKE +

Applicant(s): NEZUKA NOBUTAKE +

Classification:


- **international:** **H01L31/04; H01L31/0352; H01L31/07; H01L31/04; H01L31/0248; H01L31/06; (IPC1-7): H01L31/04**


- **European:** H01L31/0352C3; H01L31/07

Application number: JP19850086188 19850422

Priority number(s): JP19850086188 19850422

Also published as:

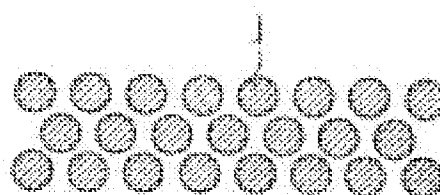
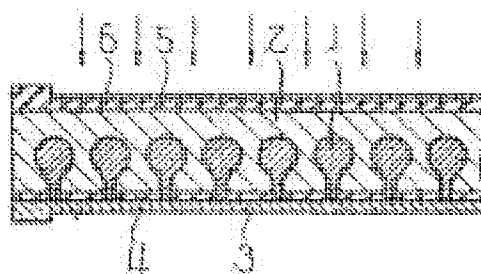
 JP5050869 (B)

 JP1835685 (C)

Abstract of JP 61244076 (A)

PURPOSE:To convert absorbed light wave energy into electrical energy efficiently by a method wherein independent fine particles with a typical diameter smaller than a light wavelength are substantially buried in a semiconductor which creates a Schottky barrier with those particles and a particle-semiconductor junction is formed.

CONSTITUTION:Metal fine particles 1 are buried in a semiconductor 2 independently one by one so as to form Schottky barrier junctions and these metal fine particles 1 are connected to an anode 3. An insulation layer 4 is inserted between the anode 3 and the semiconductor 2. A transparent cathode 5 is provided on the side opposite to the anode 3 and covered with a reflection preventing film 6.; If a light beam is applied from the side of the reflection preventing film 6, free electrons in the metal fine particle 1 absorb the light energy in the form of dipole transition and the absorbed energy is transferred to the electronic excitation state and the electrons with the energy higher than the Schottky barrier level flow into the side of the semiconductor 2. An electromotive force is generated between the metal fine particle 1 and the semiconductor 2 and taken out as a current to the external system by the electrode 5. With this constitution, a photoelectromotive force can be obtained with a high efficiency.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-244076

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 昭和61年(1986)10月30日

H 01 L 31/04

6851-5F

審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 太陽光電池

⑰特 願 昭60-86188

⑱出 願 昭60(1985)4月22日

⑲発 明 者 根 塚 信 健 徳山市大字下上694番地の17

⑳出 願 人 根 塚 信 健 徳山市大字下上694番地の17

㉑代 理 人 弁理士 柏 木 明

明 細 書

1. 発明の名称 太陽光電池

2. 特許請求の範囲

1. 光の波長より小さい代表直径を有する一粒子ずつ独立した微粒子を、その微粒子とショットキー障壁を発現する半導体の内部に実質的に埋め込んで、当該微粒子-半導体接合を形成したことを特徴とする太陽光電池。

2. 微粒子を金属微粒子としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の太陽光電池。

3. 微粒子をドーピングした半導体としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の太陽光電池。

4. 微粒子表面に金属またはドーピングした半導体を付着させたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の太陽光電池。

5. 光の波長より小さい代表直径を有する一粒子ずつ独立した微粒子を、その微粒子とショットキー障壁を発現する半導体の内部に実質的に埋め込んで非常に薄い絶縁層を挿入した当該微粒子-半

導体接合を形成したことを特徴とする太陽光電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、従来のPN接合等による光起電力効果とは異なる動作原理に基づく構造の太陽光電池に関するものである。

金属は通常可視光を大部分反射して、殆んど吸収しない。しかしながら、金属も微粒子となり、その代表直径が光の波長より小さくなれば、金属微粒子内の伝導電子は光波といわゆるプラズマ振動を誘起して、可視光領域の光波エネルギーを共振的に吸収するようになる。なお、プラズマ振動は縦波であるため、バルクの金属では光波を直接吸収することは無い。

さて、金属微粒子（以下、代表直径が光の波長より小さいものを指す）が単に雑然と自然のままに集合しているだけでは、このようにして折角吸収された光波エネルギーは熱エネルギーの姿となつて無駄に散逸してしまうだけである。

本発明の要旨は、この吸収された光波エネルギ

一を有用な電気エネルギーに効率よく変換することにある。即ち、金属微粒子を一粒子ずつ隔絶・独立させて、その金属とショットキー障壁を形成する半導体の内部に実質的に埋め込んだ構造で、当該金属微粒子-半導体の接合を形成させることにある。

まず、第1図および第2図にその構造の一例を示した。即ち、金属微粒子1を半導体2にショットキー障壁接合させてそれぞれ一粒子ずつ独立させて埋め込み、これらの金属微粒子1を陽電極3に接続する。この陽電極3と前記半導体2との間には絶縁層4が挿入されている。また、他面には透明な陰電極5が設けられ、その表面は反射防止膜6で覆われている。この反射防止膜6側から照射光が照射されている。なお、絶縁層4と陽電極3とを透明材料で形成するとこの陽電極3側から光照射してもよい。このような構造の接合においては、金属微粒子1内の伝導電子が双極子遷移する形で光エネルギーが吸収されるために、吸収されたエネルギーは電子的励起状態（いわゆる熱い電

子に対しても障壁であると同時に逆流防止弁の役割を演ずる。この場合、第3図に示すように金属微粒子1側は陽極に、N型半導体2側は陰極となる。

他方、P型半導体との接合の場合、ショットキー障壁は、P型半導体側でバンド間遷移によつて発生した正孔に対して逆止弁の働きをするばかりではなく、金属微粒子側においてフェルミ準位（ E_F ）よりショットキー障壁値（ ϕ_B ）以上低下したエネルギー準位から遷移して E_F まで上昇した電子の残跡に発生した正電荷（ ϕ_B 以上のエネルギーを有している）だけが乗り越えてP型半導体側に達し得る閥門となつている。

なお、本発明をより効果的にならしむる方法の1つとして、金属微粒子-半導体接合の間に酸化物膜等のトンネル注入可能な極く薄い絶縁層4を挿入したいわゆるMIS型のショットキー接合を用いることによつて、開放電圧は大幅に改善され得る。これは、ダイオード暗電流を支配する多数キャリア（N型のとき電子）が殆んど抑制された

子）に移ることになる。熱い電子の内、ショットキー障壁の高さ以上のエネルギーを有するものが、それを乗り越えて半導体2側に流入して、ここに金属微粒子1と半導体2との間に起電力が発生する。この両極に各々オーミック・コンタクト性でかつ光照射側には光透明性の電極5を取付けて電流を系外に取り出すようにすれば、光電池を構成することが出来る。

更に、金属微粒子1を実質的に半導体2の内部に埋め込んだ構造としたことによつて、金属微粒子1内部で全ての方向に運動している熱い電子は、殆んど散乱されることなく、ショットキー障壁を乗り越えて半導体2側に効率よく移動するようになる。なお、便宜上、N型半導体2との接合の場合について説明したがそれに限るものではない。N型半導体2との接合の場合、ショットキー障壁は、N型半導体2側でバンド間遷移によつて発生した電子に対して一種の逆流防止弁として働くのは無論のこと、金属微粒子1側でフェルミ準位（ E_F ）附近からの遷移によつて発生した熱い電

上で、少数キャリア（N型のとき正孔）のトンネル注入が行なわれるためである。

以下の説明において、便宜上N型半導体との接合を前提として記述するが、P型半導体との接合においても原理的に同様である。

本発明による接合においては、ショットキー障壁（ ϕ_B と記す）は半導体2自身の禁制帯幅（ E_g と記す）より通常小さな値である。短波長側の光波（ $h\nu > E_g$ ）は半導体2側でバンド間遷移によつて吸収される。それに加えて、残りの光波（ $\phi_B < h\nu < E_g$ ）が金属微粒子1に吸収され、熱い電子となつてショットキー障壁を乗り越えるため、光電変換率はその分だけ大幅に向上することになる。第3図のエネルギー準位図に、これらをモデル的に示した。

なお、半導体2側での光吸収は、エネルギー・バンド屈曲部（空乏層）におけるものが有効であるから、半導体2の厚さは空乏層の幅の程度が望ましい。

通常のショットキー障壁型光電池においても、

E_g以下の光波による金属薄膜からの半導体2側への光電子放出は認められるが、その量は僅少であつて殆んど光起電力および変換効率に寄与しない。つまり、シヨットキー障壁を形成する以外は、単に光を透過させ、かつ発生した光電流を収集する役割を演ずるに過ぎない。明らかに、本発明とは、動作原理および効果の異なるものである。

本発明に含まれる金属微粒子1とは、単に通常の金属の微粒子に限定されるものではなく、その動作原理から明らかなように、広義に半導体（特にドーピングしたもの）および何等かの微粒状物体上に金属ないし当該半導体を付着せしめた光波長以下の代表直径を有する微粒体をも、広く意味するものである。但し、半導体とシヨットキー障壁接合ないしPN接合を発現する金属ないし半導体であることはいうまでもない。

以下、例を挙げて本発明の実施例を説明する。

実施例1

金の微粒子とN型シリコン半導体との接合によ

には次の関係がある〔物性物理学講座9巻、光学の問題（共立出版）、1～6頁（第1章）（1958）参照…（文献2）〕。

$$(3); \epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 - \frac{\nu_a^2}{\nu_\tau^2 + \nu^2}$$

$$(4); \epsilon_2 = 2nk = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\nu_a^2 \nu_\tau}{\nu_\tau^2 + \nu^2}$$

$$(5); nk\nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{\nu_a^2 \nu_\tau}{\nu_\tau^2 + \nu^2}$$

$$(6); \nu_a = (e^2 N / \pi m)^{1/2}$$

$$(7); 2\sigma_a \nu_\tau = \nu_a^2$$

ここに、

n ; 光の屈折率、

k ; 消衰係数、

ν_a ; プラズマ振動数、

ν_τ ; 緩和振動数、

σ_a ; 直流電気伝導率、

e ; 電子の電荷量、

m ; 電子の質量、

N ; 金属中の自由（伝導）電子の密度

である。

る光電池。

本例は、効率向上の面から必ずしも適切ではないが、金属微粒子1による光波のプラズマ共鳴吸収を定量的に説明するために挙げた。プラズマ共鳴吸収による吸収係数 γ (cm^{-1})は、Mieの理論から誘導できる〔A. Kawabata, R. Kubo; J. Phys. Soc. JAPAN, 21, 1765頁（1966）参照…（文献1）〕。

$$(1); \gamma = \frac{18\pi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon_2}{(2\epsilon_m + \epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2}$$

$$(2); \epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad \begin{array}{l} \text{金属の比誘電率} \\ \text{（複素誘電率表示）} \end{array}$$

ここに、

ϵ_m ; 金属微粒子を取り囲む物質（本例の場合は半導体）の比誘電率、

λ ; 光の波長、

c ; 光速度、

ν ; 光の振動数（ $= c / \lambda$ ）

である。

一般に、比誘電率、光学物性及び電気物性の間

さて、金属微粒子1は、各光波長に応じて光エネルギーを吸収するが、式(1)から判る如く $2\epsilon_m + \epsilon_1 = 0$ となる波長（ λ_R ）において共鳴吸収する（プラズマ共鳴吸収）。その様子を ϵ_1 、 ϵ_2 及び ϵ_m の実測値を用いて計算した〔R.H. Doremus; J. Chem. Phys, 2389頁（1964）参照…（文献3）〕。

$$\epsilon_1(\text{金}) = -58.38(\lambda^2 - 0.2) - 1.5,$$

$$\epsilon_2(\text{金}) = [2.50(\lambda^2 - 1.0) + 2.0] \cdot \lambda,$$

$$\epsilon_m(\text{シリコン半導体}) = 11.7,$$

$$E_g(\text{シリコン半導体}) = 1.11\text{eV},$$

$$\phi_B(\text{金-シリコン半導体}) = 0.81\text{eV}.$$

$\lambda(\mu\text{m})$	0.45	0.50	0.60	0.70
$\gamma(\text{cm}^{-1})$	0	7.9×10^3	5.7×10^4	6.5×10^4
$\lambda(\mu\text{m})$	0.76	0.80	1.00	1.20
$\gamma(\text{cm}^{-1})$	4.2×10^7	1.6×10^6	7.3×10^4	2.7×10^4
(共鳴波長)				

光電池に占める金属微粒子1の有効体積割合が例えば20%の場合では、光の吸収率 γ は10⁴

(cm^{-1})以上であつて、通常の半導体の光吸収率の $10^{-4} \sim 10^{-5} (\text{cm}^{-1})$ に匹敵する値である。

シリコン半導体と比較して、 $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$ 以上の長波長側において、金属微粒子 1 は極めて大きな吸収率を有している。

従つて、電圧は通常のショットキー型光電池とほぼ同程度であるが、電流が増大し、その結果変換効率は相当の向上が望める。

なお、金属微粒子 1 の大きさが増大して光の波長に近づくほど、プラズマ振動の放射減衰（散乱光）の増加による光吸収率の低下のため（文献 1 参照）金属微粒子 1 の代表直径は $(1/4) \lambda_R$ 以下が望ましい。概ね、 $0.1 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 程度である。

実施例 2

金の微粒子と N 型セレン化亜鉛（ZnSe）との接合による光電池。

実施例 1 において、以下の如く置き換えて同様に算出した。

$$\nu_r(\text{銅}) = 0.591 \times 10^{13},$$

$$\nu_o(\text{銅}) = 2.63 \times 10^{15},$$

を（文献 2 参照）、実施例 1 の式（3）および（4）に代入して、 ϵ_1 および ϵ_2 を算出した。また、

$$\epsilon_{\text{ZnS}} = 8.3,$$

$$E_g(\text{ZnS}) = 3.6 \text{ eV},$$

$$\phi_B(\text{Cu} - \text{N 型 ZnS}) = 1.75 \text{ eV}.$$

これらを用いて実施例 1 と同様に算出した。

$\lambda(\mu\text{m})$	0.40	0.48	0.50	0.60
$\nu(\text{cm}^{-1})$	1.2×10^4	1.9×10^4	1.9×10^4	7.3×10^4

(共鳴波長)

$\lambda(\mu\text{m})$	0.70	0.80	1.00
$\nu(\text{cm}^{-1})$	2.5×10^4	1.3×10^4	5.8×10^4

吸収極大（共鳴波長）が短波長に片寄っているのが特徴である。

以上の各実施例において、非常に重要な特長は、通常の Cu-ZnS（N 型）ショットキー型接合においては $E_g(\text{ZnS})$ が過大のために光起電力は発生しないが、他方本発明による金属微粒子

$$\epsilon_{\text{ZnSe}} = 8.1,$$

$$E_g(\text{ZnSe}) = 2.58 \text{ eV},$$

$$\phi_B(\text{Au} - \text{N 型 ZnSe}) = 1.36 \text{ eV},$$

$\lambda(\mu\text{m})$	0.45	0.50	0.60	0.67
$\nu(\text{cm}^{-1})$	0	1.1×10^4	1.6×10^4	4.6×10^4

(共鳴波長)

$\lambda(\mu\text{m})$	0.70	0.80	1.00
------------------------	------	------	------

$\nu(\text{cm}^{-1})$	3.6×10^4	1.3×10^4	2.6×10^4
-----------------------	-------------------	-------------------	-------------------

実施例 1 と比較して、光吸収曲線は全体に約 $0.1 \mu\text{m}$ ほど短波長側に移動しているが、吸収率そのものには余り変化がない。

ZnSe による $0.48 \mu\text{m}$ までの短波長側の吸収に引続いて、 $0.9 \mu\text{m}$ までの光波が吸収されて効率向上に寄与する。そのため、GaAs ($E_g = 1.43 \text{ eV}$) 並みの変換効率となり得る。

実施例 3

銅の微粒子と N 型硫化亜鉛（ZnS）との接合による光電池。

1 とのショットキー型接合においては相当の効率で光起電力を発生し得ることである。

本発明は、上述のように構成したので、極めて効率の高い状態で光起電力を得ることができるものである。

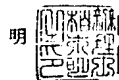
4. 図面の簡単な説明

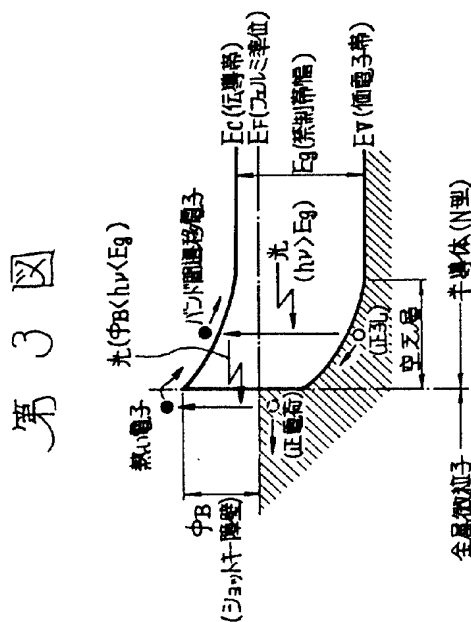
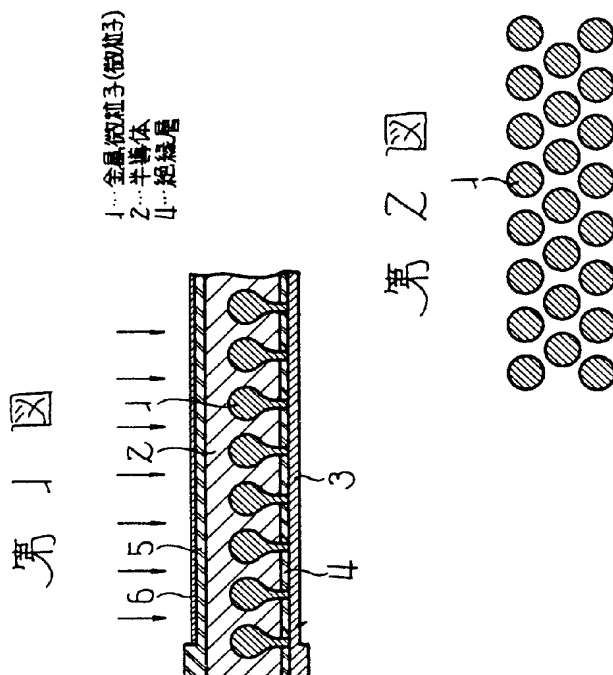
図面は本発明の一実施例を示すもので、第 1 図は縦断側面図、第 2 図は水平断面図、第 3 図は金属微粒子-N 型半導体ショットキー障壁接合のエネルギー準位図である。

1 … 金属微粒子（微粒子）、2 … 半導体、4 … 絶縁層

出 願 人 根 塚 信 健

代 理 人 柏 木





手続補正書(自発)

昭和60年 6月24日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭60-86188号

2. 発明の名称

太陽光電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山口県徳山市大字下上694番地の17

氏名 木根 信 健

4. 代理人

〒107

住所 東京都港区南青山5丁目9番15号
共同ビル(新青山) 電話 409-4535

氏名 7211 弁理士 柏 木 明

5. 補正命令の日付

なし

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

別紙のとおり

特願昭60-86188号補正書

この出願に関し、明細書中の記載を下記のように補正する。

記

1. 第4頁第6行目の「電極5」を「電極3及び電極5」に補正する。

2. 第5頁第16行目の「極く薄い絶縁層4を」を「極く薄い絶縁層を」に補正する。

3. 第7頁第5行目の「かつ発生した光電流を」を「かつ、バンド間遷移によって発生した光電流を」に補正する。